Jodnatrium	}	Spuren
Fluorcalcium		
Kohlensaures Manganoxydul		
Kohlensauren Strontian		
Ammoniak		
Freie Kohlensäure		3,6102.

1 Pfund Wasser (= 16 Unzen = 32 Cub.-Zoll) enthält bei der Temperatur der Quelle (13°,7 C.) kohlensaures Gas 7,93 Cub.-Zoll.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure ;
von *S. Baup* *).

Gottlieb **) hat vor Kurzem eine erste Abhandlung über die isomeren Säuren veröffentlicht, in welcher er eine neue Säure beschreibt, die sich bei der Einwirkung von sehr schwacher Salpetersäure auf Citraconsäure bildet; concentrirte Salpetersäure ergab ihm mehrere andere Producte, welche er später genauer beschreiben will.

Ich habe mich mit diesem Gegenstande schon vor mehreren Jahren beschäftigt, wo ich die Einwirkung der Salpetersäure auf mehrere organische Säuren untersuchte; ich hatte erkannt, daß die mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure die Citraconsäure in eine neue Säure umwandelt, welche mit dieser isomer ist; daß hingegen die concentrirte Salpetersäure eine sehr energische Einwirkung auf die Citraconsäure ausübt und dabei unter andern Producten eine ölige Flüssigkeit giebt, aus

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 192.

**) Diese Annalen LXXVII, 265.

welcher ich zwei Körper darstellte, die mir neu zu seyn schienen und deren Untersuchung ich begonnen hatte, als Mangel an Substanz und Zeit mich diese Arbeiten aufzuschieben veranlafte. Da die Untersuchung von Gottlieb inzwischen erschienen ist, glaube ich die meinige nicht wieder aufnehmen zu müssen, sondern gebe hier von meinen früheren Beobachtungen die noch nicht mitgetheilten als einen Beitrag oder als eine Fortsetzung zu Gottlieb's Untersuchung.

Gottlieb giebt von der neuen Säure folgende Eigenschaften an : sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber sehr löslich in heissem; sie krystallisirt in feinen Nadeln; sie ist löslich in Alkohol; sie schmilzt bei 208° zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt bei einer um einige Grade höheren Temperatur unzersetzt; nach dem Schmelzen nimmt sie bei dem Erkalten krystallinisches Gefüge an; ihr Dampf reizt und erregt Husten; ihre Zusammensetzung ist die der Citraconsäure. Die einzige Verbindung dieser Säure, das Silbersalz, wovon er eine Analyse mittheilt, bestätigt diese Ansicht.

Den eben erwähnten Eigenschaften will ich die folgenden zufügen. Diese Säure, welche ich *Citracartsäure* *) genannt habe, löst sich in 38 Theilen Wasser bei 14°, und in 29 Theilen Wasser bei 22°. Bei der letzten Temperatur löst sie sich in 2,6 Theilen 88procentigen Weingeists. Sie ist auch in Aether löslich. Läßt man sie aus Alkohol krystallisiren, so erhält man sie in Form durchsichtiger gedrückter Prismen.

Sie kann schon vor dem Schmelzen sublimiren. In einem Platinlöfel erhitzt und angezündet verbrennt sie mit blauer Flamme, ohne Kohle zu hinterlassen.

Die Lösung der Citracartsäure wird durch basisch-essig-saures Bleioxyd und durch salpetersaures Quecksilberoxydul

*) Von *Citraconsäure* und *ars, artis*; Gottlieb nannte sie *Mesaconsäure*; ich behalte die Bezeichnung *Citracartsäure* bei, welche an ihren Ursprung und ihre Entstehungsweise erinnert.

weiss gefällt, durch Eisenchlorid in rothgelben Flocken. Essigsaures Bleioxyd bringt darin nach einem Augenblick Krystallisation hervor.

Die Lösung eines citracartsauren Salzes wird durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt.

Da die Citracartsäure mit der Citraconsäure isomer ist, so ist sie es auch mit der Itaconsäure (Citricisäure) und mit der Lipinsäure.

Im Folgenden bespreche ich einige von den Verbindungen dieser Säure, die ich untersucht habe.

Citracartsaures Kali. — Das neutrale Salz ist sehr zerflüsslich. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättchen, ist in einigen Theilen Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol.

Citracartsaures Natron. — Das neutrale Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern.

Citracartsaures Ammoniak. — Das neutrale Salz ist nicht krystallisirbar. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in sehr kleinen Prismen, deren Enden dreiflächig zugespitzt sind; es ist in 8 Theilen Wasser bei 15° löslich. Durch die Neutralisation erhielt ich für das Aequivalentgewicht desselben die Zahlen 146,3 und 145. Die Zusammensetzung dieses zweifach-sauren Salzes kann auf folgende Art dargestellt werden :

1 Aeq. Ammoniak	17	11,56
2 „ Säure	112	76,19
2 „ Wasser	18	12,25
	<hr/>	
	147	100,00.

Citracartsaurer Baryt. — Das neutrale Salz bildet durchsichtige zusammengedrückte vierseitige Prismen oder vierseitige

Tafeln, welche sich an der Luft nicht verändern; nur wenn diese sehr trocken ist oder die Krystalle schwach erwärmt wurden, verwittern dieselben; sie nehmen dann an freier Luft ihr Krystallisationswasser wieder auf. Bei der Zersetzung durch Hitze bläht sich das Salz bis zu dem Fünffachen seines anfänglichen Volums auf.

2,411 dieses Salzes verloren bei dem Trocknen 0,508 Wasser oder 21,07 pC., und gaben bei dem Glühen 1,407 kohlensauren Baryt oder 45,35 pC.

2,259 verloren 0,482 Wasser oder 21,34 pC., und gaben 1,320 kohlensauren Baryt oder 45,39 pC.

2,134 verloren 0,451 Wasser oder 21,13 pC., und gaben 1,248 kohlensauren Baryt oder 45,43 pC.

Die berechnete Zusammensetzung dieses neutralen Salzes ist somit :

1 Aeq. Baryt	76,6	45,44
1 „ Säure	56,0	33,21
4 „ Wasser	36,0	21,35
	<hr/>	
	168,6	100,00.

Der zweifach-citracartsaure Baryt bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern.

1,448 dieses zweifach-sauren Salzes gaben bei dem Glühen 0,683 kohlensauren Baryt oder 36,64 pC.; 1,347 gaben 0,638 kohlensauren Baryt oder 36,79 pC.

Berechnet :

1 Aeq. Baryt	76,6	37,07
2 „ Säure	112,0	54,21
2 „ Wasser	18	8,72
	<hr/>	
	206,6	100,00.

Citracartsaurer Kalk. — Er zeigt sehr kleine nadelförmige Krystalle, welche durch ihre Vereinigung weißse faserige Krusten bilden; er löst sich in $16\frac{1}{2}$ Theilen Wasser bei 20°; er ist unlöslich in Alkohol. Sein Krystallisationswasser verliert er erst

bei etwas erhöhter Temperatur und nimmt es an der Luft wieder auf. Bei der Zersetzung durch Hitze bläht er sich weniger auf als das Barytsalz.

1,009 Salz gaben beim Glühen 0,304 Kalk oder 30,13 pC.

Die berechnete Zusammensetzung ist :

1 Aeq. Kalk	28	30,11
1 „ Säure	56	60,21
1 „ Wasser	9	9,68
	<hr/>	<hr/>
	93	100,00.

Citracartsaures Bleioxyd. — Das *neutrale Salz* wird erhalten durch Mischung der Lösungen eines neutralen citracartsauren Salzes und von essigsauerm Bleioxyd; der weißse molkige Niederschlag, welcher zuerst erscheint, verwandelt sich nach und nach in kleine Krystalle. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so scheidet sich das Salz langsam in sehr kleinen durchsichtigen Krystallen ab, welche kurze, zusammengedrückte Prismen sind.

0,922 des getrockneten Salzes hinterließen bei dem Glühen 0,579 Rückstand, welcher 0,485 metallisches Blei enthielt; das macht 0,61623 Bleioxyd oder 66,83 pC.

1,141 desselben Salzes liefen 0,723 Rückstand, worin 0,486 metallisches Blei; mithin 0,76031 Bleioxyd oder 66,63 pC.

Das bei dem Trocknen ausgetriebene Wasser betrug 7,9 bis 8,2 pC.; da indeß dieses Brüche von Aequivalenten ergibt und das Salz möglicher Weise verwittert seyn konnte, gebe ich hier nur die Zusammensetzung des getrockneten oder wasserfreien Salzes :

1 Aeq. Bleioxyd	112	66,67
1 „ Säure	56	33,33
	<hr/>	<hr/>
	168	100,00.

Das *zweifach-saure Salz* wird durch Zusatz von essigsauerm Bleioxyd zu Citracartsäure dargestellt; je nach dem Grad der Verdünnung der Flüssigkeit scheidet es sich mehr oder

weniger schnell in kleinen prismatischen Krystallen ab, welche an jedem Ende zugespitzt sind. Erhitzt bläht es sich unter Zersetzung auf, was das neutrale Salz nicht thut.

1,000 des zweifach-sauren Salzes liefsen bei dem Glühen 0,457 Rückstand, worin 0,246 metallisches Blei; mithin 0,4790 Bleioxyd oder 47,90 pC.

1 Aeq. Bleioxyd	112	48,07
2 „ Säure	112	48,07
1 „ Wasser	9	3,86
	233	100,00.

Wird dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung eines neutralen citracartsauren Salzes gesetzt, so bildet sich ein flockiger oder pulverförmiger Niederschlag, dessen Volum nach einiger Zeit bedeutend abnimmt. Dieses *basische Salz* verliert bei dem Trocknen etwa 6 pC. Wasser, ehe es sich gelb färbt. 1,000 dieses Salzes gaben bei dem Glühen 0,678 Rückstand, worin 0,592 metallisches Blei; mithin 0,7235 Bleioxyd oder 72,35 pC. Nach diesem Einen Versuch könnte man annehmen, dieses Salz enthalte 2 Aequivalente Bleioxyd und 3 Wasser auf 1 Säure, und es als zweifach-basisches citracartsaures Bleioxyd betrachten.

Citracartsaures Kupferoxyd. — Durch Mischung der Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Citracartsäure erhalten; je nach dem Grade der Concentration scheiden sich mehr oder weniger schnell sehr kleine körnige Krystalle von intensiv himmelblauer Farbe ab; dieses ist das neutrale Salz.

1,000 lufttrocknes Salz gaben bei dem Glühen 0,348 Kupferoxyd oder 34,80 pC.

0,528 desselben Salzes verloren bei dem Trocknen 0,082 Wasser oder 15,53 pC., und liefsen bei dem Glühen 0,185 Kupferoxyd oder 35,03 pC.

Man kann somit für dieses Salz folgende Zusammensetzung annehmen :

1 Aeq. Kupferoxyd	40	35,09
1 „ Säure	56	49,15
2 „ Wasser	18	15,79
	114	100,00.

Bei der Zersetzung eines neutralen citracarbonsauren Salzes mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man, zugleich mit dem obigen neutralen Salze, ein basisches, bläulich-grünes, an der Luft stark verwitterndes Salz.

Das ölige Product, welches durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Citraconsäure entsteht und dessen oben erwähnt wurde, wird bei dem Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche bei dem Kochen im Wasser einen aromatischen, dem der Münze ähnlichen Geruch verbreitet und der Flüssigkeit einen süßen Geschmack mittheilt.

Nach anhaltendem Sieden mit erneuertem Wasser wurde diese krystallinische Masse in der Wärme mit 88procentigem Alkohol behandelt, aus welchem beim Erkalten sich zwei weißse krystallinische Substanzen absetzten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen ließen. Ich will sie vorläufig als *Eulyt-Substanz* und *Dyslyt-Substanz* (leichtlösliche und schwerlösliche) unterscheiden. Diese Nitro-Verbindungen sind weiß oder farblos, geruchlos und geschmacklos.

Die *Eulyt-Substanz* krystallisirt aus Alkohol in weißen, gestreiften, seidenartig glänzenden Prismen; aus Aether scheidet sie sich in kleinen durchsichtigen, stark glänzenden Krystallen ab. 88procentiger Alkohol löst sie leicht in der Wärme auf; bei 10° sind 170 Theile desselben dazu nöthig. Wasser löst bei derselben Temperatur nur ein Zehntausendtheil seines Gewichts davon auf. In siedendes Wasser geworfen schmilzt diese Substanz zu durchsichtigen Kügelchen; bleiben diese Kügelchen nach dem Erkalten weich und durchscheinend, so genügt eine Berührung, sie sogleich undurchsichtig und hart zu machen. Nach dem Schmelzen erstarrt die Eulytsubstanz bei dem Erkalten

zu einer blättrig - krystallinischen Masse; längere Einwirkung der Wärme läßt sie diese Eigenschaft verlieren. Bei verstärkter Hitze verflüchtigt sie sich vollständig, unter Verbreitung eines Geruchs, der dem des Amyrins ähnlich ist. Bei Erhitzen in einem Röhrchen bemerkt man rothe salpetrige Dämpfe; angezündet verbrennt sie mit Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme auf; der gröfsere Theil krystallisirt beim Erkalten heraus.

Die *Dyslyt-Substanz* krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, welche vierseitige sehr zerbrechliche Prismen sind. Sie krystallisirt auch aus der ätherischen Lösung in Nadeln. Bei 10° sind fast 2200 Theile 88procentigen Alkohols nöthig, um 1 Theil Dyslyt-Substanz zu lösen, und nur 1500 Theile 97procentigen Alkohols bei derselben Temperatur. Man kann diese Substanz als unlöslich in Wasser betrachten, da bei 10° etwa 24000 Theile Wasser zu ihrer Lösung nöthig sind. Sie schmilzt nicht in siedendem Wasser; doch bemerkt man nach dem Erkalten des Wassers mittelst einer Loupe darin einen geringen Absatz von sehr kleinen nadelförmigen Krystallen. Zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen wird sie bei dem Erkalten zu glänzenden Prismen, selbst wenn das Schmelzen ziemlich lange fortgesetzt wurde. Sie verflüchtigt sich gänzlich zu kleinen durchsichtigen Krystallen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs wie nach Cumin und nach Münze. Sie löst sich auch in Schwefelsäure.

Ueber eine eigenthümliche Zuckerart in den Eicheln; von *Dessaigues* *).

Unter den zahlreichen Entdeckungen, mit welchen Braconnot die organische Chemie bereichert hat, ist gewifs die

*) Compt. rend. XXXIII, 308.